

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-292926

(43)Date of publication of application : 15.10.2003

(51)Int.Cl. C09J171/00
C09J201/02

(21)Application number : 2002-102628 (71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 04.04.2002 (72)Inventor : YUKIMITSU SHINTAROU

(54) ADHESIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an adhesive composition by excellent productivity without damaging the excellent characteristics possessed by the adhesive obtained by using a polyoxyalkylene-based polymer, and without using a large amount of a solvent and a material such as an isocyanate having misgivings about toxicity.

SOLUTION: The adhesive composition comprises (A) a polyoxyalkylene-based polymer having at least one alkenyl group in one molecule, (B) a compound having average two or more hydrosilyl groups in one molecule, and (C) a hydrosilylation catalyst. The component (B) is regulated so as to have in average 0.3-2 hydrosilyl groups per molecule of the polyoxyalkylene-based polymer of the component (A).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-292926
(P2003-292926A)

(43) 公開日 平成15年10月15日 (2003.10.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル (参考)
C 0 9 J 171/00		C 0 9 J 171/00	4 J 0 4 0
201/02		201/02	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-102628 (P2002-102628)

(22) 出願日 平成14年4月4日 (2002.4.4)

(71) 出願人 000000941

鎢淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 幸光 新太郎

兵庫県高砂市梅井2丁目3-15

Fターム (参考) 4J040 EED11 EK031 FK041 GA01

HA066 HA076 HD41 JA09

KA14 KA23 LA01 NA02 NA05

NA06 NA19 NA20 NA21

(54) 【発明の名称】 粘着剤組成物

(57) 【要約】

【課題】本発明は、ポリオキシアルキレン系重合体を用いた粘着剤のもつ優れた特性を損なうことなく、かつ、生産性に優れ、大量の溶剤やイソシアネート等毒性が危惧される物質を使用しない粘着剤組成物を得ることを目的とする。

【解決手段】(A) 1分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有するポリオキシアルキレン系重合体、(B) 1分子中に平均2個以上のヒドロシリル基を含有する化合物、(C) ヒドロシリル化触媒を含有する粘着剤組成物において、(B)成分が、(A)成分であるポリオキシアルキレン系重合体1分子あたり平均0.3個以上2個未満に相当するヒドロシリル基量を有するように含有されることを特徴とする粘着剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 1分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有するポリオキシアルキレン系重合体、(B) 1分子中に平均2個以上のヒドロシリル基を含有する化合物、(C) ヒドロシリル化触媒を含有する粘着剤組成物において、(B)成分が、(A)成分であるポリオキシアルキレン系重合体1分子あたり平均0.3個以上2個未満のヒドロシリル基量を有するように含有されることを特徴とする粘着剤組成物。

【請求項2】請求項1記載の粘着剤組成物中の有機溶剤含有量が20重量%未満であり、かつ、23℃における組成物の粘度が100Pa・s以下であることを特徴とする粘着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は粘着剤組成物に関する。さらに詳しくは、1分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有するポリオキシアルキレン系重合体、1分子中に平均2個以上のヒドロシリル基を有する化合物、およびヒドロシリル化触媒を主成分とする、付加型硬化性の粘着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】付加型硬化性オリゴマー型粘着剤として、1分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する化合物に、1分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有する化合物、ヒドロシリル化触媒、および粘着付与樹脂を配合した粘着剤組成物が提案されている(特開平4-145188号)。

【0003】特に、アルケニル基を有する化合物として、ポリオキシアルキレン系重合体を用いた場合、この構造のもつ各種被着体への親和性、親水性、化学的安定性等の特性から、再剥離をはじめ各種用途への展開が検討されている。

【0004】前記組成物は、硬化速度が速く、ライン生産に好適である特徴を有しているが、良好な粘着特性を得るためには大量の粘着付与樹脂を配合する必要があることから、配合作業が煩雑である上、基材へ塗布するためには加熱するか、粘着付与樹脂を溶解するために溶剤を添加しなければならず、加熱設備や換気設備が必要であった。また、大量の粘着付与樹脂の添加は、着色の発生や高温での物性低下等の問題を引き起こし、ポリオキシアルキレン系重合体を用いた粘着剤の有する優れた特徴を損なう場合があった。

【0005】一方、ポリオキシアルキレン系重合体を用いた他の粘着剤として、特開平07-310066号等で開示されているウレタン架橋を用いた粘着剤が知られ、皮膚への粘着性、透湿性、吸水性等の優れた特性を有することが報告されているが、ウレタン架橋を用いるため、硬化速度の調整が困難であったり、毒性が危惧される未反応イソシアネートを残存する等の問題があっ

た。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のようなポリオキシアルキレン系重合体を用いた粘着剤のもつ優れた特性を損なうことなく、かつ、生産性に優れ、大量の溶剤やイソシアネート等毒性が危惧される物質を使用しない粘着剤組成物を得ることを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は種々の検討を行った結果、(A) 1分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有するポリオキシアルキレン系重合体、(B) 1分子中に平均2個以上のヒドロシリル基を有する化合物、(C) ヒドロシリル化触媒からなる粘着剤組成物において、(B)成分が、(A)成分であるポリオキシアルキレン系重合体1分子あたり平均0.3個以上2個未満という特定範囲のヒドロシリル基量を有するように含有されることで、大量の粘着付与樹脂を配合しなくとも良好な粘着特性が発現し、かつ十分に速いライン速度にて硬化することを見出し、本発明の完成に至った。

【0008】更に、組成物中の有機溶剤含有量が20重量%未満であり、かつ、23℃における組成物の粘度(B型粘度計を用いて測定)が100Pa・s以下の粘着性組成物を用いることにより、基材への塗工が容易で、かつ、従来の粘着性組成物のような溶剤対策を必要としないため、設備負荷が大幅に低減できることを見出し、本発明の完成に至った。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の(A)成分である、1分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有するポリオキシアルキレン系重合体としては特に制限はなく、各種のものを用いることができる。具体的には、重合体の主鎖が、一般式(1)で示される繰返し単位を有するものがあげられる。一般式(1)：



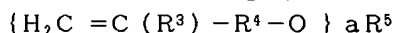
(式中、 R^1 は2価のアルキレン基)

一般式(1)における R^1 は、炭素数1~14の、さらには2~4の、直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基が好ましい。一般式(1)で示される繰返し単位的具体例としては、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2CH_2O-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)O-$ 、 $-CH_2CH(C_2H_5)O-$ 、 $-CH_2C(CH_3)_2O-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2O-$ 等が挙げられる。ポリオキシアルキレン系重合体の主鎖骨格は、1種類だけの繰返し単位からなってもよいし、2種類以上の繰返し単位からなってもよい。特に、入手性、作業性の点から、 $-CH_2CH(CH_3)O-$ を主な繰返し単位とする重合体が好ましい。また、重合体の主鎖にはオキシアルキレン基以外の繰返し単位が含まれていてもよい。この場合、重合体中のオキシアルキレン単位の総和は、80重量%以上、特に90重量%以上が好ましい。

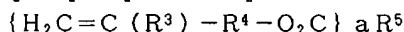
【0010】(A)成分の重合体の構造は、直鎖状の重合体でも分岐を有する重合体でもよく、また、その混合物でもよいが、良好な粘着性を得るため、直鎖状の重合体を50重量%以上含有することが好ましい。

【0011】(A)成分の重合体の分子量は、数平均分子量で500～50,000が好ましく、5,000～30,000がさらに好ましい。数平均分子量が500未満のものでは、得られる硬化物が脆くなりすぎる傾向があり、逆に数平均分子量が50,000を越えると高粘度になりすぎて作業性が著しく低下するため好ましくない。数平均分子量は、各種の方法で測定可能であるが、通常、ポリオキシアルキレン系重合体の末端基分析からの換算や、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)法での測定が一般的である。

【0012】(A)成分の重合体においては、重量平均分子量と数平均分子量との比(Mw/Mn)が1.6以下と、極めて分子量分布が狭い(Mw/Mn比が小さ

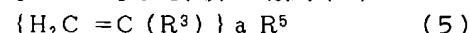


(式中、R³は水素又はメチル基、R⁴は炭素数1～20の2価の炭化水素基であって、1個以上のエーテル基が含まれていてもよい、R⁵はポリオキシアルキレン系重合体残基であり、aは正の整数である。)で示される重合体が挙げられる。R⁴は具体的には、-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH(C

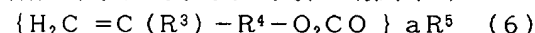


(式中、R³、R⁴、R⁵及びaは上記と同じ)で示されるエステル結合を有する重合体が挙げられる。

【0016】また、次の一般式(5)：



(式中、R³、R⁵及びaは上記と同じ)で示される重合体も挙げられる。さらに、次の一般式(6)：



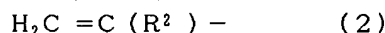
(式中、R³、R⁴、R⁵及びaは上記と同じ)で示されるカーボネート結合を有する重合体も挙げられる。

【0017】ポリオキシアルキレン系重合体(A)の重合方法は、特開昭50-13496号等に開示されるオキシアルキレンの通常重合法(苛性アルカリを用いるアニオン重合法)、特開昭50-149797号等に開示されるこの重合体を原料とした鎖延長反応方法による重合法、特開平7-179597号等に開示されるセシウム金属触媒を用いる重合法、特開昭61-197631号、特開昭61-215622号、特開昭61-215623号、特開昭61-218632号に開示されるボルフィリン/アルミ錯体触媒を用いる重合法、特公昭46-27250号及び特公昭59-15336号等に開示される複合金属シアン化物錯体触媒を用いる重合法、特開平10-273512号等に開示されるポリフォスファゼン塩からなる触媒を用いる重合法等により得ることができる。

【0018】実用上、触媒の入手性、重合の安定性の点

い)ものが好ましい。この場合、組成物の粘度が低くなり、作業性が向上する傾向がある。Mw/Mnの値は、より好ましくは1.5以下であり、さらに好ましくは1.4以下である。分子量分布は各種の方法で測定可能であるが、通常、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)法での測定が一般的である。

【0013】(A)成分中のアルケニル基としては特に制限はないが、下記の一般式(2)で示されるアルケニル基が好適に用いられる。一般式(2)：



(式中、R²は水素又はメチル基である)アルケニル基のポリオキシアルキレン系重合体への結合様式としては特に制限はないが、たとえば、アルケニル基の直接結合、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ウレタン結合、ウレア結合等が挙げられる。

【0014】(A)成分の重合体の具体例としては一般式(3)：



H₃)CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂OCH₂CH₂-、または-CH₂CH₂OCH₂CH₂CH₂-などを挙げることができる。合成上の容易さからは-CH₂-が好ましい。

【0015】(A)成分の重合体の他の具体例としては一般式(4)：



から、複合金属シアン化物錯体触媒を用いる方法が好ましい。複合金属シアン化物錯体触媒の製法は、公知の方法が利用可能である。例えば、米国特許第3,278,457号、同3,278,459号、同5,891,818号、同5,767,323号、同5,767,323号、同5,536,883号、同5,482,908号、同5,158,922号、同4,472,560号、同6,063,897号、同5,891,818号、同5,627,122号、同5,482,908号、同5,470,813号、同5,158,922号等に記載の方法が好ましい。

【0019】1分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有するポリオキシアルキレン系重合体(A)の合成方法は、ポリオキシアルキレン系重合体を製造するための通常重合法(苛性アルカリを用いるアニオン重合法)や、この重合体を原料とした鎖延長反応方法のほか、特開昭61-197631号、特開昭61-215622号、特開昭61-215623号、特開昭61-218632号、特公昭46-27250号及び特公昭59-15336号などに記載された方法により得ることができる。

【0020】ポリオキシアルキレン系重合体にアルケニル基を導入する方法については、種々の方法を用いることができる。たとえば、アリルグリシジルエーテルのようなアルケニル基を有するモノマーとオキシアルキレン

モノマーとの共重合によって導入することができる。また、主鎖あるいは側鎖に水酸基、アルコキシド基等の官能基を有するオキシアルキレン重合体に、これらの官能基に対して反応性を有する官能基及びアルケニル基を有する有機化合物を反応させることによって、アルケニル基を主鎖あるいは側鎖に導入することができる。特にアルケニル基が重合体の主鎖末端に存在する場合には、硬化物における有効網目鎖長が大きくなり、機械的特性に優れた硬化物を得ることができる点から好ましい。

【0021】上記の官能基に対して反応性を有する官能基及びアルケニル基を有する有機化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル、アクリル酸クロライド若しくはアクリル酸プロマイド等の炭素数3～20の不飽和脂肪酸の酸ハライド、酸無水物、アリルクロロホルメート、アリルクロライド、アリルプロマイド、ビニル（クロロメチル）ベンゼン、アリル（クロロメチル）ベンゼン、アリル（プロモメチル）ベンゼン、アリル（クロロメチル）エーテル、アリル（クロロメトキシ）ベンゼン、1-ブテニル（クロロメチル）エーテル、1-ヘキセニル（クロロメトキシ）ベンゼン、アリルオキシ（クロロメチル）ベンゼン等が挙げられ

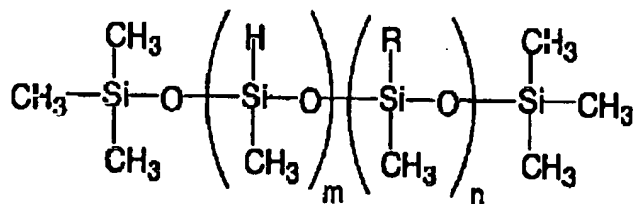
る。

【0022】アルケニル基は、重合体（A）1分子中に少なくとも1個、好ましくは1～5個、より好ましくは、1.5～3個存在するのがよい。重合体（A）1分子中に含まれるアルケニル基の数が1個未満になると、硬化性が不十分になり、また5個以上になると網目構造があまりに密となるため、良好な粘着特性を示さなくなる場合がある。

【0023】本発明における（B）成分である1分子中に平均2個以上のヒドロシリル基を含有する化合物は、ヒドロシリル基を有するものであれば特に制限無く用いることができるが、原材料の入手性や（A）成分への相溶性の面から、特に有機成分で変性されたオルガノハイドロジェンポリシロキサンが好ましい。上記有機成分で変性されたポリオルガノハイドロジェンシロキサンは、1分子中に平均して2～8個のヒドロシリル基を有するものがより好ましい。ポリオルガノハイドロジェンシロキサンの構造を具体的に示すと、例えば、

【0024】

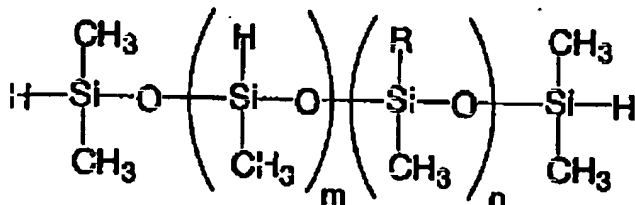
【図1】



【0025】

【図2】

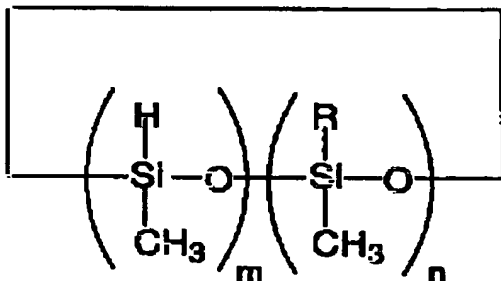
（式中、 $2 \leq m+n \leq 50$ 、 $2 \leq m$ 、 $0 \leq n$ である。Rは、主鎖の炭素数が2～20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい）、



（式中、 $0 \leq m+n \leq 50$ 、 $0 \leq m$ 、 $0 \leq n$ である。Rは、主鎖の炭素数が2～20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい）、又は、

【0026】

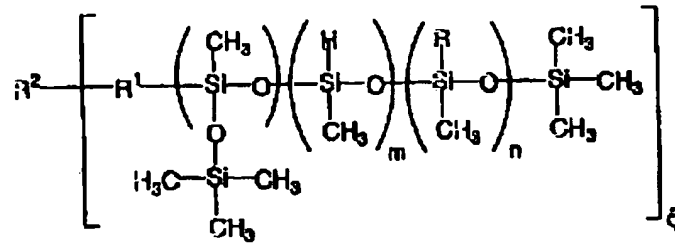
【図3】



（式中、 $3 \leq m+n \leq 20$ 、 $2 \leq m \leq 19$ 、 $0 \leq n < 18$ である。Rは、主鎖の炭素数が2～20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい）等で示される鎖状又は環状のものや、これらのユニットを2個以上有する、以下の

【0027】

【図4】

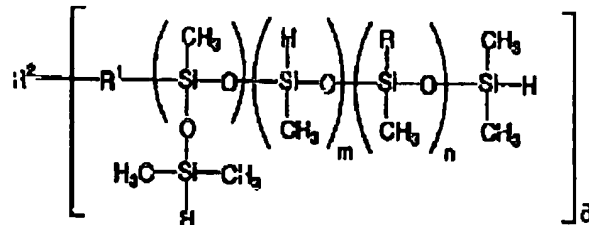


(式中、 $1 \leq m+n \leq 50$ 、 $1 \leq m$ 、 $0 \leq n$ である。Rは、主鎖の炭素数が2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。 $2 \leq a$ である。R²は2~4価の有機基であり、R¹は2価の有機基である。た

だし、R¹は、R²の構造によってはなくても構わない。)

【0028】

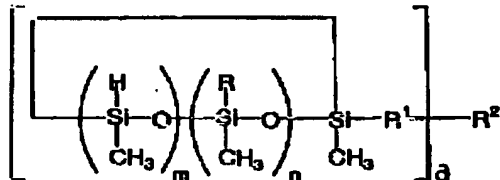
【図5】



(式中、 $0 \leq m+n \leq 50$ 、 $0 \leq m$ 、 $0 \leq n$ である。Rは、主鎖の炭素数が2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。 $2 \leq a$ である。R²は2~4価の有機基であり、R¹は2価の有機基である。ただし、R¹は、R²の構造によってはなくても構わない。)

【0029】

【図6】



(式中、 $3 \leq m+n \leq 50$ 、 $1 \leq m$ 、 $0 \leq n$ である。Rは、主鎖の炭素数が2~20の炭化水素基で1個以上の

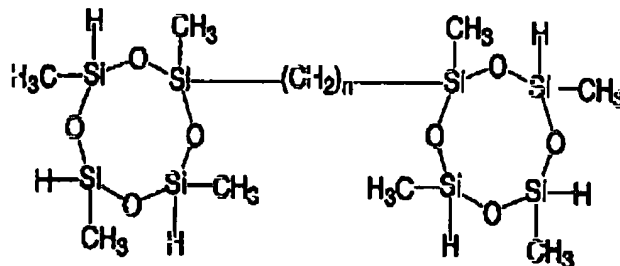
フェニル基を含有してもよい。 $2 \leq a$ である。R²は2~4価の有機基であり、R¹は2価の有機基である。ただし、R¹は、R²の構造によってはなくても構わない。)等が挙げられる。

【0030】また、これら(B)成分は、(A)成分及び(C)成分との相溶性、又は、系中での分散安定性が良好なものが好ましい。特に系全体の粘度が低い場合には、(B)成分として上記各成分との相溶性の低いものを使用すると、相分離が起こり硬化不良を引き起こすことがある。

【0031】(A)成分及び(C)成分との相溶性、又は、分散安定性が比較的良好な(B)成分を具体的に示すと、以下のものが挙げられる。

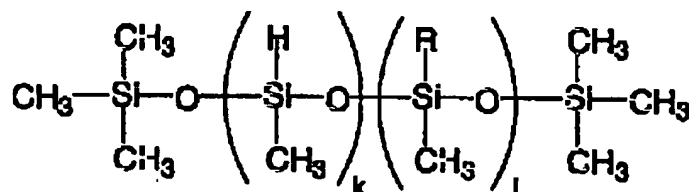
【0032】

【図7】



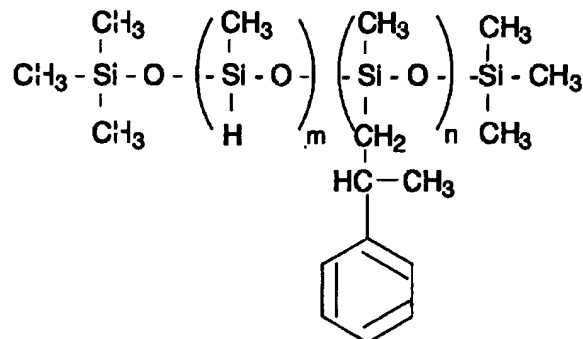
【0033】

【図8】



式中、 n は4以上10以下の整数であり、 $2 \leq k \leq 10$ 、 $0 \leq l \leq 5$ であり、 R は炭素数8以上の炭化水素基である。

【0034】(B)成分のより具体的な例としては、ポリメチルヒドロジェンシロキサンを、(A)成分との相溶性確保と、 Si-H 量の調整のために、 α -オレフィ



但し、 $2 \leq m \leq 20$ 、 $1 \leq n \leq 20$ である。

【0036】本発明における組成物が、粘着付与樹脂を無添加または少量添加で粘着特性を発現できる詳細なメカニズムは不明であるが、本発明により得られる硬化物が適当な架橋密度を有することや、分子鎖の一部が架橋せずに自由に運動している分子が存在することが粘着特性の発現に有効であると推定している。そのため、本発明では(B)成分であるヒドロシル基含有化合物が、

(A)成分であるポリオキシアルキレン系重合体1分子あたり平均0.3個以上2個未満のヒドロシル基量を有するように組成物中に含有されることが重要であり、さらには1個以上1.8個未満の範囲で含有されることが好ましい。(B)成分が、組成物中にヒドロシル基量が平均2個を超えるように含有されると、架橋密度が高くなり、粘着付与樹脂を無添加または少量添加において粘着特性を得ることはできなくなる。前記ヒドロシル基量が平均0.3個未満になると、架橋が緩くなりすぎて、再剥離時の糊残りの発生や高温で特性保持が低下する危険があるため好ましくない。

【0037】このように(A)成分と(B)成分の配合比率を特定の範囲で選択することで、粘着付与樹脂を配合しなくとも良好な粘着特性が発現できること、さらに、架橋剤である(B)成分の使用量が従来技術に比べて実質的に大幅に減量されたにもかかわらず、硬化速度がそれほど低下せず、実用上十分に速いライン速度にて硬化させることができることは従来の技術の知見からは容易に予測できないことである。

【0038】本発明の(C)成分であるヒドロシル化触媒としては特に限定されず、任意のものを使用できる。具体的に例示すれば、塩化白金酸、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの；白金-ビニルシロキサン錯体(例えば、 $\text{Pt}_n(\text{ViMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{Vi})_n$ 、Pt

ン、スチレン、 α -メチルスチレン、アリルアルキルエーテル、アリルアルキルエステル、アリルフェニルエーテル、アリルフェニルエステル等により変性した化合物が例示され、一例として、以下の構造があげられる。

【0035】

【図9】

$\{(\text{MeViSiO})_4\}_n$ ；白金-ホスフィン錯体(例えば、 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pt}(\text{PBu}_3)_4$)；白金-ホスファイト錯体(例えば、 $\text{Pt}[\text{P}(\text{OPh})_3]_4$ 、 $\text{Pt}[\text{P}(\text{OBu})_3]_4$ (式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、 n, m は整数を表す)、 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ (ただし、acacは、アセチルアセトナトを表す)、また、Ashbyらの米国特許第3159601及び3159662号に記載された白金-炭化水素複合体、並びにLamoureuxらの米国特許第3220972号に記載された白金アルコール触媒も挙げられる。

【0039】また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 等が挙げられる。

【0040】これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用しても構わない。触媒活性の点から、塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体、 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 等が好ましい。触媒使用量としては特に制限はないが、(A)成分中のアルケニル基1molに対して $10^{-8} \sim 10^{-1} \text{mol}$ の範囲で用いるのがよい。好ましくは $10^{-6} \sim 10^{-2} \text{mol}$ の範囲で用いるのがよい。 10^{-8}mol 未満では、硬化速度が遅く、また硬化性が不安定になる可能性が高い。逆に 10^{-1}mol を越える場合は、ポットライフの確保が困難であるため好ましくない。

【0041】また、本発明の粘着剤組成物には保存安定性を改良する目的で、保存安定性改良剤を使用することができる。この保存安定性改良剤としては、本発明の(B)成分の保存安定剤として知られている通常の安定剤であって所期の目的を達成するものであればよく、特

に限定されるものではない。具体的には、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、有機硫黄化合物、窒素含有化合物、スズ系化合物、有機過酸化物等を好適に用いることができる。具体的には、2-ベンゾチアゾリルサルファイド、ベンゾチアゾール、チアゾール、ジメチルアセチレンジカルボキシレート、ジエチルアセチレンジカルボキシレート、2, 6-ジメチル-4-メチルフェノール、ブチルヒドロキシアニソール、ビタミンE、2-(4-モルフォジニルジチオ)ベンゾチアゾール、3-メチル-1-ブテン-3-オール、アセチレン性不飽和基含有オルガノシロキサン、アセチレンアルコール、3-メチル-1-ブチル-3-オール、ジアリルフマレート、ジアリルマレエート、ジエチルフマレート、ジエチルマレエート、ジメチルマレエート、2-ペンテンニトリル、2, 3-ジクロロプロペン等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0042】また、本発明の粘着剤組成物には、必要に応じて、各種支持体（金属芯、プラスチックフィルム、金属ホイル、紙等）に対する接着性を向上させるための接着付与剤を添加することができる。接着付与剤の例としては、各種シランカップリング剤やエポキシ樹脂等が挙げられる。特にエポキシ基、メタクリロイル基、ビニル基等の官能基を有するシランカップリング剤は、硬化性に及ぼす影響も小さく、接着性の発現にも効果が大きいので使いやすい。但し、使用できるシランカップリング剤としては、これらに限定されるものではない。また、シランカップリング剤やエポキシ樹脂と併用して、シリル基やエポキシ基を反応させるための触媒を添加することができる。これらの使用にあたっては、ヒドロシリル化反応に対する影響を考慮しなければならない。

【0043】また、本発明の粘着剤組成物には、各種充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、界面活性剤、溶剤、シリコン化合物を適宜添加してもよい。上記充填剤の具体例としては、シリカ微粉末、炭酸カルシウム、クレー、タルク、酸化チタン、亜鉛華、ケイソウ土、硫酸バリウム等が挙げられる。これらの充填剤の中では、特にシリカ微粉末、とりわけ粒子径が50~70nm（BET比表面積が50~380m²/g）程度の微粉末シリカが好ましく、その中でも表面処理を施した疎水性シリカが、強度を好ましい方向に改善する働きが大きいので特に好ましい。

【0044】さらに、本発明では、タック等の特性を上げるため、必要に応じて粘着付与樹脂を添加することが可能である。上記粘着付与樹脂としては、例えば、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、石油樹脂、ロジンエステル等が例示され、用途に合わせて自由に選択することができる。

【0045】また、特性改善の面から、フェノール樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、キシレン樹脂等の樹脂類を添加することが可能である。また、アクリル粘着

剤、スチレンブロック系粘着剤、オレフィン系粘着剤等の粘着剤成分を同様の目的から添加することが可能である。

【0046】本発明の粘着剤組成物では、粘着付与樹脂を無添加または少量添加により、粘着特性を発現することから、従来、粘着付与樹脂等の高融点成分を溶解するために必要としてきた溶剤の添加を大幅に減少することができる。

【0047】また、本発明の粘着剤組成物は、(A)成分であるポリオキシアルキレン系重合体の分子量、及び/又は(B)成分のヒドロシリル基含有化合物の分子量若しくは構造を適宜選択することにより、溶剤を実質的に無添加または少量添加で、常温で流動可能な組成物を得ることができることから、粘着剤組成物中の有機溶剤含有量が20重量%未満、より好ましくは5重量%未満であり、かつ、23℃における組成物の粘度が100Pa・s以下、より好ましくは50Pa・s以下である粘着剤組成物を得ることができる。組成物の粘度が100Pa・s以上の場合、ロールコーター等通常の塗工装置での塗布が困難となる。

【0048】これらの粘着剤組成物は、含有される有機溶剤量が少ないため、アクリル粘着剤等を粘着塗布する時に問題であった環境への溶剤揮散および粘着剤中の含有溶剤による室内環境や皮膚刺激問題の対策として有効である。また、常温で流動性を有することから、ホットメルト粘着剤等を粘着塗布する時に問題であった温度コントロールやタンク加熱等の問題も発生しない。さらに、加熱のみにより、すみやかに硬化するため、UV硬化や電子線硬化のような新たな設備が不要である。

【0049】本発明においては、ヒドロシリル化触媒を用いたアルケニル基に対するSi-H基の付加反応によって硬化性組成物が硬化するので、硬化速度が非常に速く、ライン生産を行う上で好都合である。また、特開平07-310066号等で開示されているようなウレタン架橋を用いた場合のように、未反応イソシアネートが残存する等の問題がない。

【0050】次に、本発明の粘着剤組成物による粘着製品の製造方法を製造プロセスの例を挙げて説明する。ただし、上記の製造方法においては、支持体に粘着剤組成物を塗布し熱硬化させるものであればよく、以下の例に限定されるものではない。

【0051】支持体上にコーターで本発明の粘着剤組成物を塗布し、これを加熱硬化させて粘着製品を得る。支持体としては、合成樹脂製又は変成天然物製のフィルム、紙、あらゆる種類の布、金属箔等を用いることができる。支持体の具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリウレタン、セロハン、含浸紙、コート紙、上質紙、クラフト紙、布、アセテート布、不織布、ガラス布、金属箔が挙げられるが、これら

に限定されるわけではない。これらはそれぞれ単独で用いてもよいし、少なくとも2種以上を積層して用いてもよい。

【0052】塗布は、支持体に直接塗布する方法、または離形紙に塗布し硬化後、基剤に転写する方法のいずれもが使用可能である。

【0053】支持体や離形紙等への塗工性を確保するためには、ハジキ防止剤や離形性促進剤等の添加物を入れることが有効である。ハジキ防止剤、離形性促進剤としては、シリコン系、アクリル系、フッ素系等が使用できる。

【0054】離形紙に塗布し硬化後、基剤に転写する方法の場合の離形紙としては、シリコン系、オレフィン系、フッ素系等の離形剤を塗布したものを使用することができ、コストや剥離性の確保の面から、オレフィン系や無溶剤シリコン系の離形剤の使用が特に好ましい。

【0055】熱硬化させる方法は特に限定されないが、その温度は、使用する重合体及び添加される化合物等の種類により異なるが、通常50℃～180℃の範囲内が好ましい。硬化時間は、使用する重合体、添加される化合物、反応温度等により異なるが、通常0.1分～24時間、好ましくは1分～10時間、さらに好ましくは1分～1時間の範囲内である。

【0056】本発明の粘着剤組成物は硬化速度が速く、ライン生産にも好適である。また、製造時溶剤を用いず、粘着付与樹脂等の熱可塑性成分を少量または全く含まないので、衛生的であり、粘着特性の温度依存性や剥離速度依存性が小さく粘着特性が安定している。

【0057】本発明の粘着剤組成物は、事務一般用、医療用、衛生材料用、紙オムツ用、PPフィルム接着用、再剥離用、一般包装用、電気用、固定用の各種粘着製品用途に使用可能である。本発明の粘着剤組成物を用いた粘着製品は、包装用粘着テープ、事務用粘着テープ、塗装マスキング用テープ、電気絶縁用粘着テープ、結束用粘着テープ、保護用粘着テープ、識別・装飾用粘着テープ及びシート、サージカルテープ、救急ばんそうこう、経皮吸収テープ製剤、スポーツテープ、医療用粘着テープ、両面粘着テープ、電磁波障害対策フィルム及びテープ、再剥離フィルム及びテープ、化粧板フィルム、半導体チップ搬送用テープ、マーキングフィルム、深絞り加工用保護フィルム、ガラス飛散防止フィルム、発泡粘着テープ、防水・止水テープ、防食用粘着テープ、表面保護用粘着テープ、ダイシング用粘着テープ、バックグラインド用粘着テープ、印刷用粘着シート、粘着ラベル等に使用できる。

【0058】上記の粘着製品化に際しては、これら用途に合わせて、薬剤や電磁波吸収材料、光吸収剤、発泡成分等を添加することができる。

【0059】

【実施例】次に、実施例により本発明の粘着剤組成物を

具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0060】(合成例1) (アルケニル基を有するポリオキシアルキレン系重合体)

数平均分子量2,000のポリオキシプロピレンジオールを開始剤として、複合金属シアン化物錯体触媒を用いて、プロピレンオキシドを重合することにより得られた数平均分子量が10,200(末端の水酸基とアリル基の分析より計算)のポリオキシプロピレンジオールを得た。該ポリオキシプロピレンジオール100重量部に対して、ナトリウムメチラートの28%メタノール溶液4.1重量部を加えた後、130℃でメタノールが回収されなくなるまで減圧脱揮を行った。ついでアリルクロライド2.5重量部を加え5時間反応させた後、未反応のアリルクロライドを減圧脱揮により除去した。その後、ヘキサンと水により精製し、1分子中に概ね2個のアリル末端を有するポリオキシアルキレン系重合体(A-1)を得た。この重合体(A-1)は、粘度が7Pa・sの淡黄色液体であり、ヨウ素価数より求めたアリル含有量は、0.22mmol/gであった。

【0061】(合成例2) (アルケニル基を有するポリオキシアルキレン系重合体)

数平均分子量2,000のポリオキシプロピレンジオールを開始剤として、合成例1と同様に、数平均分子量17,500(末端の水酸基とアリル基の分析より計算)のポリオキシプロピレンジオールを得、さらに合成例1と同様に、1分子中に概ね2個のアリル末端を有するポリオキシアルキレン系重合体(A-2)を得た。この重合体(A-2)は、粘度が35Pa・sの淡黄色液体であり、ヨウ素価数より求めたアリル含有量は、0.13mmol/gであった。

【0062】(合成例3) (アルケニル基を有するポリオキシアルキレン系重合体)

数平均分子量が2,000のポリオキシプロピレンジオールにナトリウムメチラートとジクロロメタンを加え、数平均分子量14,000(末端の水酸基とアリル基の分析より計算)のポリオキシプロピレンジオールを得、さらに合成例1と同様に、1分子中に概ね2個のアリル末端を有するポリオキシアルキレン系重合体(A-3)を得た。この重合体(A-3)は、粘度が16Pa・sの淡黄色液体であり、ヨウ素価数より求めたアリル含有量は、0.20mmol/gであった。

【0063】(実施例1～5)及び(比較例1～4)

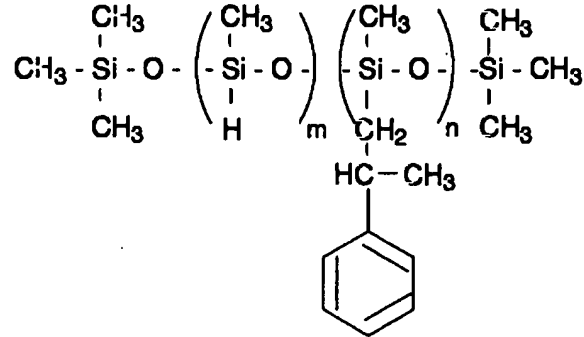
合成例1～3で得たポリオキシアルキレン系重合体(A-1～3)と、(B)成分として以下に示したヒドロシリル化合物(B-1)($m=5$ 、 $n=3$ 、SiH基含有量=4.1mmol/g)、または(B-2)($m=3$ 、 $n=2$ 、SiH基含有量=4.2mmol/g)、テルペンフェノール系粘着性付与剤(ヤスハラケミカル製S-145)、ヒンダードフェノール系酸化防止剤

(チバガイギー社製イルガノックス1010)、及び白金ビニルシロキサン(3%白金キシレン溶液)、マレイン酸ジメチルを表1に示す配合量に従って計量した。なお、テルペンフェノール系粘着性付与剤は固体のため、

同重量部のトルエンに溶解し、溶液として添加した後、溶剤を減圧脱揮した。

【0064】

【図10】



得られた粘着剤組成物を23℃でトキメック製BM型粘度計で粘度測定後、窒素シール下で保存して、23℃24時間後のポットライフをゲル化の有無で判断した。

【0065】室温下でロールコーターを用い、表面コロナ放電処理ポリエステルフィルム(厚さ25μm)上に、粘着剤組成物の厚さが25μmになるように塗工し、塗布状態を目視で確認した。

【0066】粘着剤組成物を塗布したフィルムを130℃で2分間加熱することで硬化させ、硬化性、保持力、粘着力を測定した。硬化性は、130℃で2分間加熱した後、硬化状態を目視で確認した。保持力は、上記作製

した粘着フィルムをステンレス板SUS304被着体に貼りあわせ(2.5cm×2.5cm)、80℃雰囲気中で500gの荷重をかけ、1時間放置した後の変位を調べた。粘着力は、上記作製した粘着フィルムを、25mm幅のステンレス板SUS304被着体に貼り、60分放置後に23℃で200mm/minの速度で180度剥離試験を行ない、剥離に要する力を測定した。結果を表1に示す。

【0067】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
A-1	100	50				100	100		
A-2		50							
A-3			100	100	100			100	100
B-1	2.5	2.5	2.5		2.9	0.5	6.6	6.4	6.4
B-2				2.9					
S-145					20				80
トルエン					20				
イルガノックス1010	1	1	1	1	1	1	1	1	1
白金ビニルシロキサン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
マレイン酸ジメチル	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
A成分1分あたりのB成分のSiH基数	1.1	1.4	1.2	1.3	1.4	0.2	2.8	3.2	3.2
溶剤の含有量(重量%) *1	0	0	0	0	14	0	0	0	0
粘度 Pa・s	5	14	12	12	50	7	4	9	100以上
ポットライフ	—	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
硬化性	—	硬化	硬化	硬化	硬化	硬化せず	硬化	硬化	*2
粘着力 gf/25mm	20	25	23	18	30	—	2以下	2以下	—
保持力 mm	0	0	0	0	0	—	剥がれる	剥がれる	—

*1:白金ビニルシロキサン溶液の微量溶剤を除く

*2:高粘度のため、塗布できず

実施例1～5に示されるように、(B)成分が、(A)成分であるポリオキシアルキレン系重合体1分子あたり平均0.3個以上2個未満のヒドロシリル基量に相当するヒドロシリル量を有するように含有された粘着剤組成

物では、実質的に溶剤を含有することなく、室温で塗布できた。また、ポットライフが十分存在し、且つ、硬化が2分以内と早く、更に良好な粘着特性を有した。

【0068】一方、比較例1に示されるように、(B)

成分が少ない場合は硬化性が著しく悪く、比較例2、3に示されるように、(B)成分が多すぎる場合は、粘着特性が悪かった。また、比較例4に示されるように、粘着性付与剤を大量に入れ、粘度が100Pa・s以上となる場合は、高粘度のため、良好な塗布性が得られなかった。

【0069】

【発明の効果】(A)1分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有するポリオキシアルキレン系重合体、

(B)1分子中に平均2個以上のヒドロシリル基を含有する化合物、(C)ヒドロシリル化触媒を含有する粘着剤組成物において、(B)成分が、(A)成分であるポリオキシアルキレン系重合体1分子あたり平均0.3個

以上2個未満に相当するヒドロシリル基量を含有するように特定の範囲で組成物中に含有されることで、組成物に大量の溶剤を用いなくても良好な作業性を示し、大量の粘着付与樹脂を配合しなくても良好な粘着特性が発現し、かつ十分に速いライン速度を有する効果を発現する。

【0070】また、当該粘着剤組成物中の有機溶剤含有量が20重量%未満であり、かつ、23℃における組成物の粘度(B型粘度計を用いて測定)が100Pa・s以下であることにより、加熱塗布装置や換気装置等特別な装置を用いることなく、粘着剤を製造することが可能である。